

# Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser

A. Kruse, ITC

## Einführung

Die Eigenschaften des Wassers sind oberhalb seines kritischen Punktes deutlich anders, als wir es aus dem täglichen Leben kennen, und hängen zudem stark von Druck und Temperatur ab. So wird beim Überschreiten des kritischen Punktes Wasser mit vorher unlöslichen organischen Substanzen mischbar, während Salze unlöslich werden. Diese Eigenschaften und deren Variabilität ermöglichen neue technische Prozesse, bei denen durch Anpassung von Druck und Temperatur die optimalen Eigenschaften des Wassers eingestellt werden können. Diese technischen Prozesse sind umweltfreundlicher als konventionelle, denn Wasser ist eine umweltfreundliche Substanz. Außerdem können durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen bei einigen Anwendungen im Bereich der chemischen Synthese organische Lösungsmittel oder Zusätze von z.B. Säuren vermieden werden. Dadurch entfallen umweltschädliche Abfälle und Abwässer, bzw. die Entsorgungskosten dafür werden vermindert. Bei anderen Anwendungen lassen sich höhere Umsätze erreichen oder Verfahrensschritte einsparen, was zu kompakten Anlagen, einer Energieersparnis und dadurch zu geringeren Verfahrenskosten führt. Im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe wird seit zehn Jahren an der Erforschung von Reaktionen in überkritischem Wasser sowie an der Entwicklung von neuen technischen Verfahren mit überkritischem Wasser gearbeitet. Der Schwerpunkt lag anfangs bei der

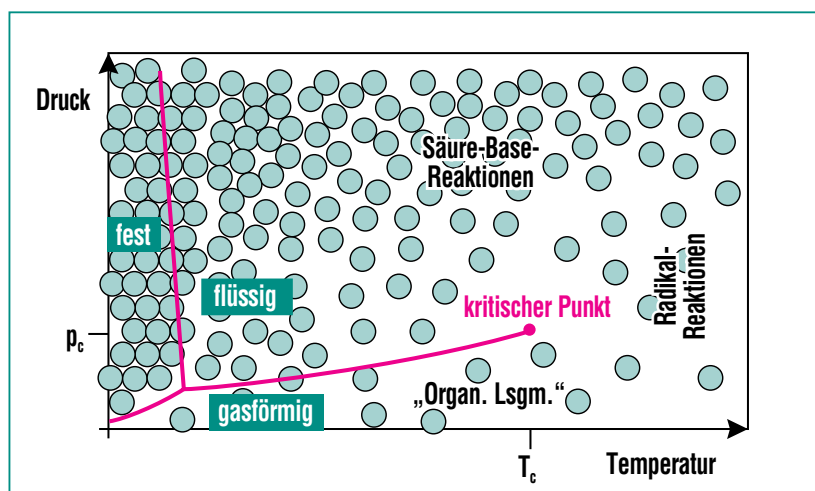


Abb. 1: Phasendiagramm des Wassers.

Oxidation von Schadstoffen und liegt in neuerer Zeit bei der Vergasung von Biomasse und Kohle in überkritischem Wasser. Parallel dazu werden grundlegende Arbeiten zur Entwicklung neuer Syntheseverfahren mit metallorganischen Komplexen in überkritischem Wasser durchgeführt.

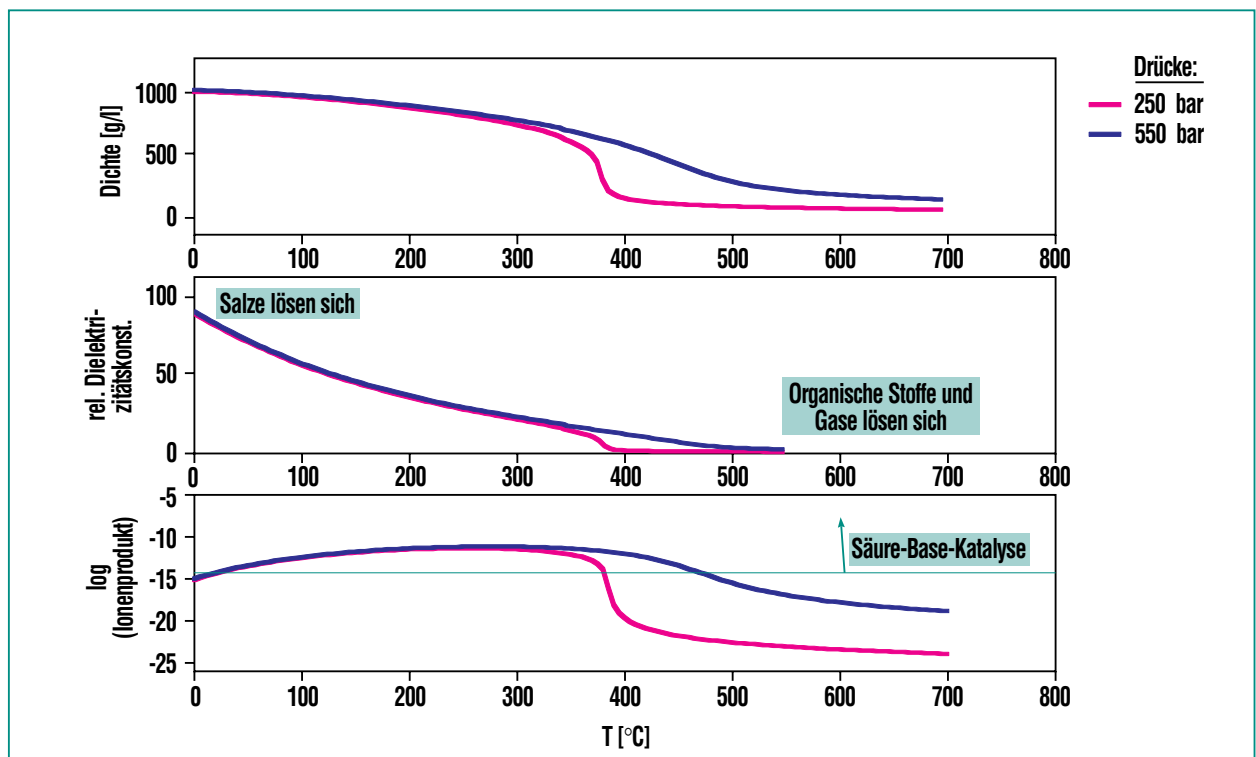
## Eigenschaften von nah- und überkritischem Wasser

Wird Wasser in einem geschlossenen Gefäß, einem sogenannten Autoklav erhitzt, stellt sich gemäß der Dampfdruckkurve über der flüssigen Phase ein definierter Druck ein. Bei Erreichen der kritischen Temperatur ( $T_c = 374^\circ\text{C}$  bei dem Druck  $p_c = 221\text{ bar}$  und der Dichte  $\delta_c = 0,3\text{ kg/l}$ ) haben sich die flüssige und die Gasphase so weit in ihren Eigenschaften angeglichen, dass nur noch eine Phase existiert. Besitzt Wasser eine Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur und einen Druck oberhalb des kritischen Druckes handelt es sich definitionsgemäß um sogenanntes

überkritisches Wasser. Im überkritischen Zustand lassen sich die Eigenschaften des Wassers von dampfähnlich bei niedriger Dichte und flüssigkeitsähnlich bei höherer Dichte durch Variation von Druck und Temperatur beliebig einstellen, wodurch sich für die gewünschte Reaktion optimale Eigenschaften des Wassers erreichen lassen [1].

Beim Überschreiten des kritischen Punktes tritt eine deutliche Veränderung der Eigenschaften ein (Abb. 2). Durch die erhebliche Verminderung der Dichte im Vergleich zu flüssigem Wasser vermindert sich auch die relative Dielektrizitätskonstante bis auf Werte, die etwa Methylenchlorid bei Normalbedingungen entsprechen, und schließlich bei hohen Temperaturen wird der Wert im Vakuum, eins, erreicht. Entsprechend des Verhaltens eines unpolaren Lösungsmittels nimmt die Löslichkeit für Salze ab und die Löslichkeit für organische Substanzen und für Gase zu.

Abb. 2 zeigt wichtige Eigenschaften des Wassers bei zwei ver-



**Abb. 2: Dichte, relative Dielektrizitätskonstante und Ionenprodukt des Wassers als Funktion der Temperatur bei 250 und 550 bar.**

schiedenen Drücken als Funktion der Temperatur. Durch höhere Drücke bekommt das Wasser flüssigkeitsähnlichere Eigenschaften, d.h. höhere Dichte, höhere relative Dielektrizitätskonstante und ein höheres Ionenprodukt (= Produkt aus  $H^+$ - und  $OH^-$ -Konzentration), was sich für polare Reaktionen ausnutzen lässt (Abb.1, 2). Bei niederen Drücken hat Wasser eher dampfähnliche Eigenschaften und kann daher die Rolle eines unpolaren Lösungsmittels übernehmen (Abb. 1, 2). Bei hohen Temperaturen treten zunehmend durch das Auftreten freier Radikale Bindungsspaltungen auf, die bei Abbaureaktionen wie z.B. Totaloxidation und Vergasung erwünscht sind, nicht aber bei Synthesereaktionen (Abb.1).

### Anwendungen

Aufgrund der oben genannten Eigenschaften des nah- und überkritischen Wassers ergeben sich folgende Vorteile in Hinblick auf die Entwicklung neuer, umweltfreundlicher Verfahren:

- Das gute Lösungsvermögen von überkritischem Wasser für Gase und organische Substanzen ermöglicht es, Reaktionen wie beispielsweise die Oxidation von Schadstoffen in einer homogenen Phase, mit Wasser als Lösungsmittel durchzuführen. Dadurch ergeben sich besonders vollständige Umsätze ohne zu entsorgende Nebenprodukte.
- Wasser ist bei vielen Reaktionen nicht nur Lösungsmittel,

sondern auch Reaktand. Bei der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser beispielsweise stammt etwa die Hälfte des gebildeten Wasserstoffes aus dem Wasser, nicht aus der Biomasse. So hohe Wasserstoffausbeuten sind bei der klassischen Gasphasenvergasung in einem Prozessschritt nicht möglich.

- Beim Abkühlen geht das hohe Lösungsvermögen für organische Substanzen wieder verloren und durch Synthese hergestellte organische Produkte trennen sich von der wässrigen Phase. Durch Verwendung von überkritischem Wasser lassen sich daher nicht nur organische Lösungsmittel einsparen, es entfallen außerdem

Abwasser aus der	TOC-Gehalt* im Abwasser [mg/l]	Umsatz [%]	Temperatur [°C]	Salzgehalt [Gew.%]
Pharmazeutischen Industrie	1000	86	450	1
	7000	83	410	1
	20000	97	550	3
Chemischen Industrie	23000	99,99	550	–
	4500	99,98	550	–
Papierfabrik	2000	98	450	0,1
	2000	99	500	0,1
	11000	97	500	0,2
Kläranlage	1000	85	500	< 0,1
	630	98	550	0,1
	5400	99,8	550	0,1

\*): TOC-Gehalt ist der Gehalt an Kohlenstoff in Form organischer Substanzen (Total organic carbon).

**Tab. 1: Beispiele für die im Rohrreaktor umgesetzten Abwässer (260-280 bar, 10-60sec. Reaktionszeit) [3].**

Energiekosten durch Trennoperationen wie Destillationen.

- In Druck und Temperaturbereichen mit erhöhtem Ionenprodukt laufen Reaktionen, die normalerweise den Zusatz von Säuren oder Basen als Katalysatoren erfordern, ohne diesen Zusatz mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit ab. Ohne diese Zusätze ergeben sich deutlich geringe Kosten zur Reinigung von Abwässern.

Im folgenden wird das Potential des nah- und überkritischen Wassers für die Entwicklung neuer, umweltfreundlicher Verfahren anhand verschiedener Anwendungen vorgestellt und die Vorteile gegenüber herkömmlicher Verfahren näher ausgeführt.

### *Oxidation von Schadstoffen*

Schadstoffe werden üblicherweise verbrannt, um sie zu vernichten. Besonders bei giftigen Substanzen muss diese Verbrennung vollständig sein. Bei der Oxidation in überkritischem Wasser (SCWO Supercritical Water Oxidation) [2] werden sowohl die Schadstoffe, die Abbauprodukte und das Oxidationsmittel, meistens Luft, im Lösungsmittel Wasser gelöst. Dadurch können Schadstoff und Sauerstoff gut miteinander vermischt werden, was zu einem vollständigeren Umsatz führt als bei konventionellen Verbrennungen. Lokaler Sauerstoffmangel und damit unvollständige Umsätze z.B. durch das Auftreten von Phasengrenzen können bei der Oxidation in

überkritischem Wasser nicht auftreten. Häufig sind daher bei der Totaloxidation in überkritischem Wasser Umsätze von über 99,9% der Schadstoffe erreichbar.

Besonders geeignet ist dieses Verfahren, wenn die Schadstoffe schon in wässriger Lösung vorliegen, wie z.B. Industrieabwässern. Enthalten diese Abwässer wenig Chlor und wenig Salze, kann die Totaloxidation in überkritischem Wasser in einem Rohrreaktor durchgeführt werden [2, 3]. Tab. 1 zeigt Beispiele für die erfolgreich durchgeführte Behandlung von Abfallströmen im Technikumsmaßstab (bis 630° C, 320 bar, 10 kg/h eingespeister Abwasserfluß, 20 kg/h Luft), durchgeführt im Institut für Tech-

nische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe [3].

Technische Herausforderungen bei diesem Verfahren ist das Auftreten von Korrosion, besonders bei der Oxidation chlorhaltiger Verbindungen sowie die Salzablagerung aufgrund der schlechten Löslichkeit von Salzen in überkritischem Wasser (siehe dazu die Artikel zum SUWOX-Verfahren und zur Korrosion in überkritischem Wasser in diesem Heft). Besonders letzteres führte zu mehreren Reaktorkonzepten, bei denen Salzablagerungen vermieden werden sollen. Im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe wurden beide Schwierigkeiten, so-

wohl die Korrosion als auch die Gefahr der Salzablagerung mit Hilfe eines sogenannten Schwitzwandreaktors gelöst (Abb. 3) [2, 3]. Hierbei handelt es sich um einen Doppelrohrreaktor, wobei das innere Rohr porös ist und aus gesintertem Metall besteht. Dieses innere Rohr wird von außen nach innen mit Wasser durchströmt, wobei sich an der Innenseite ein Schwitzwasserfilm bildet. Dadurch wird der Kontakt der Wand mit korrosiven Substanzen und die Salzablagerung verhindert. Die Reaktanden treten von oben in den heißen Teil des Reaktors ein. Die eigentliche Schadstoffverbrennung läuft bei hohen Temperaturen im oberen

Teil des Reaktors im Zentrum des inneren Rohres ab. Enthält der wässrige Schadstoffstrom Salze, so fallen diese in der Reaktionszone aus. Eine Ablagerung an der Wand ist aufgrund des Spülstromes nicht möglich, so dass die Salze in den unteren Teil des Rohres getragen werden. Hier liegt die Temperatur unterhalb des kritischen Punktes, wodurch die Salze wieder gelöst und ohne Verstopfungsgefahr aus dem Reaktor befördert werden können. Gemäß vorliegender Kostenschätzungen ist das Verfahren für diverse Abfallströme wirtschaftlich interessant [2].

Eine Variante der Schadstoffvernichtung in überkritischem Wasser ist die Totaloxidation von Schadstoffen zu Kohlendioxid unter Zuhilfenahme heterogener Katalysatoren, z.B. Titandioxid [4].

### Vergasung von Biomasse und Kohle

Im Rahmen der internationalen Bemühungen angesichts der CO<sub>2</sub>-Problematik und schwindender Reserven fossiler Brennstoffe neue Energiequellen zu erschließen, sind neue und effiziente Methoden der Nutzung vorhandener Ressourcen z.B. durch Vergasung von Biomasse und Kohle in den Blickpunkt des Interesses getreten [5]. Wird Biomasse verwendet, so ist die Energieerzeugung zudem CO<sub>2</sub>-neutral, da bei der Vergasung mit anschließender Verbrennung der Brenngase genauso viel CO<sub>2</sub> freigesetzt wird, wie die Pflanze beim Wachstum aufnimmt. Wird Strom aus Biomasse oder anderen regenerativen Energiequellen

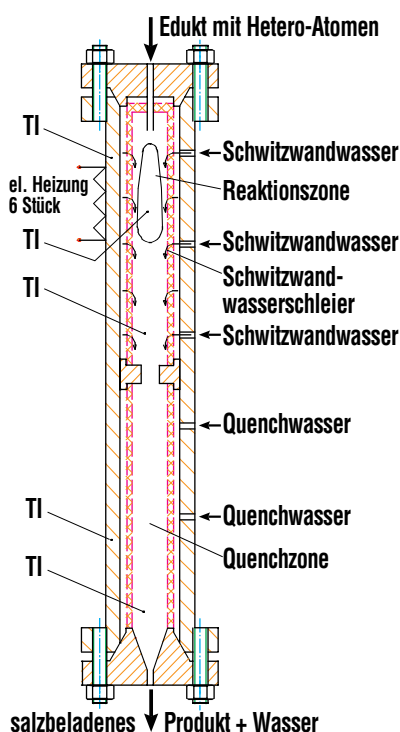


Abb. 3: Schema und Bild des Schwitzwandreaktors (bis 630°C, 320 bar, 50 kg/h eingespeister Abwasserfluß, 20 kg/h Luft, maximal 50 kg/h Schwitz- und Kühlwasser).



gewonnen und nicht aus fossilen Brennstoffen, so vermindert dies die Netto-Emission des Treibhausgases CO<sub>2</sub>.

Es gibt eine Vielzahl von Verfahren, bei denen Biomasse oder Kohle bei Temperaturen von typischerweise 1000°C vergast werden können. Als Produkt entsteht sogenanntes Synthesegas, eine Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Erhebliche Mengen von verfügbarer Biomasse, z.B. Abfälle aus der Lebensmittelindustrie oder Landwirtschaft haben einen Wassergehalt von über 50% und müssen vor einer konventionellen Vergasung getrocknet werden. Dies führt zu einer erheblichen Verteuerung des Verfahrens und machte die „nasse Biomasse“ als Energieträger bisher uninteressant. Außerdem führen die klassischen Verfahren häufig zu erheblicher Teerbildung, die zusammen mit anderen Schadstoffen durch Reinigungsverfahren aus dem Brenngas entfernt werden müssen. Im Rahmen der Bestrebungen, Wasserstoff als sekundären Energieträger z.B. als Treibstoff für Autos und zur Stromerzeugung in Brennstoffzellen einzusetzen, sind daher Verfahren von Interesse, die möglichst viel Wasserstoff produzieren. Bei den konventionellen Vergasungsverfahren wird neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid gebildet, das in einem zweiten Schritt, dem sogenannten Reforming zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt werden muss.

#### CO-Reforming:



Eine Alternative zur klassischen Vergasung in der Gasphase ist die Vergasung in nah- oder überkritischem Wasser bei ca. 600 °C und Drücken von 250-350 bar. Hierbei ist das Wasser sowohl Lösungsmittel als auch Reaktand. Ist das Ziel die Herstellung von Wasserstoff, so ergeben sich folgende Vorteile für die Vergasung in überkritischem Wasser im Vergleich zur klassischen Gasphasenvergasung:

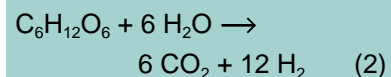
1. Nasse Biomasse muss nicht getrocknet werden. Wasser ist bei der Reaktion Lösungsmittel und Reaktand.
2. Es bilden sich weniger Teer, Koks und Ruß, da die Zellulose der Biomasse schnell hydrolysiert und die Spaltprodukte, z.B. ungesättigte Ringverbindungen gelöst werden. Durch das Auflösen in überkritischem Wasser wird die Bildung von Teeren und Ruß durch Polymerisation der Spaltprodukte vermindert.
3. Biomasse ist in nah- und überkritischen Wasser sehr reaktiv, so dass niedriger Vergasungstemperaturen möglich sind.
4. Durch die Anwesenheit von Wasser verläuft das oben genannte CO-Reforming schon während der Vergasung und im Vergleich zur klassischen Vergasung entsteht die doppelte Menge Wasserstoff, neben Kohlendioxid und geringen Mengen CO.

Der so aus Biomasse und Wasser gebildete Wasserstoff kann z.B. für die Stromherstellung in Brennstoffzellen genutzt werden. Auch das gebildete Kohlendioxid

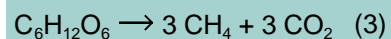
kann in der Industrie, z.B. in der Nahrungsmittelindustrie verwendet werden.

Die Gaszusammensetzung bei der Vergasung hängt von der Temperatur ab. Bei höheren Temperaturen ist die Bildung von Wasserstoff, bei niedrigen Temperaturen die Bildung von Methan thermodynamisch bevorzugt. Stellvertretend für Biomasse sind hier für Glucose als Modellverbindung für Zellulose die beiden Hauptreaktionen der überkritischen Biomasse-Vergasung, nämlich die Wasserstoff- und die Methanbildung aufgeführt:

#### Wasserstoffbildung:



#### Methanbildung:



Aufgrund der hohen Reaktivität von Biomasse oder auch anderen Abfällen in heißem Hochdruckwasser lässt sich eine Vergasung schon bei 250°C durchführen. Bei diesen niedrigen Temperaturen ist nicht Wasserstoff, sondern Methan das vorwiegend entstehende nutzbare Brenngas. Auch Methan kann z.B. in Gasmotoren zur Energieerzeugung genutzt werden. Für die Methan-Bildung ist die Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators z.B. Nickel notwendig. Sehr bewährt hat sich eine Kombination von Nickel mit Alkalisalzen bei denen sehr erfolgreiche Vergasungen mit Methan ausbeuten von 50-60 Vol% erreicht werden konnten [6, 7].

Auch bei der Vergasung zu Wasserstoff sind bestimmte Voraus-

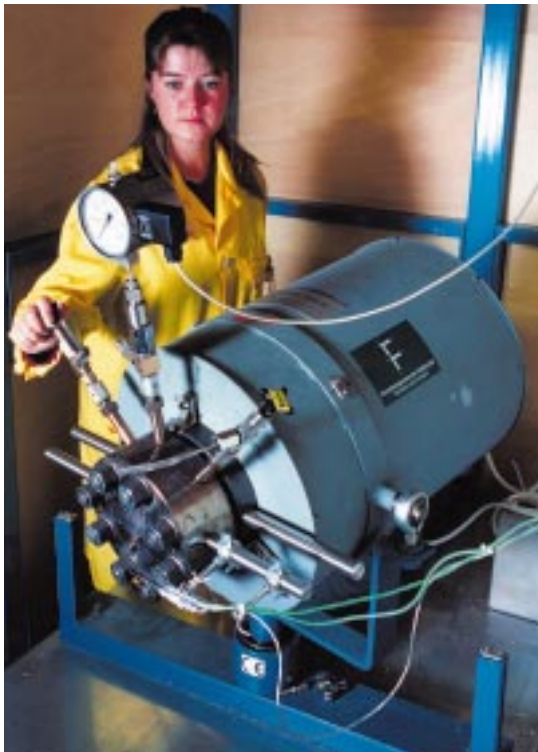


Abb. 4: Taumelautoklav (1 l Innenvolumen, bis 500 bar und 500°C).

setzungen für ein optimales Ergebnis zu erfüllen. Dies wurde durch Untersuchungen im Institut für Technische Chemie im Forschungszentrum Karlsruhe mit Modellsubstanzen und mit realer Biomasse in verschiedenen Reaktoren gezeigt [8]. Für die Experimente mit realer Biomasse wurden bisher ausschließlich Batch-Reaktoren wie z.B. der Taumelreaktor in Abb. 4 benutzt. Biomasse wie Lebensmittelabfälle besteht aus einer Vielzahl von chemischen Verbindungen, so dass es häufig schwierig ist, Aussagen über den chemischen Ablauf von Vergasungsreaktionen zu gewinnen. Daher werden Modellsubstanzen benutzt, bei denen Ausgangsstoff und gebildete Produkte gut bekannt sind und sich die chemischen Abläufe leichter ermitteln lassen. Biomasse besteht überwiegend aus Zellulose, ei-

nem langkettigen Kohlenhydrat und in geringeren Mengen Lignin, das aromatische Ringe enthält. Als Modellsubstanz für Lignin zur Untersuchung des Verhaltens der besonders stabilen aromatischen Ringe bei der Vergasung wurde Brenzcatechin (1,3-Benzoldiol) gewählt.

Abb. 5 zeigt die Gaszusammensetzung bei der Vergasung einer Brenzcatechin-Lösung unter Zusatz verschiedener Mengen KOH im Taumelreaktor bei 500°C (Abb.4). Es zeigt sich, dass der Zusatz von KOH die Menge an gebildeten CO drastisch herabsetzt und dafür zu einer vermehrten Bildung von CO<sub>2</sub> und Wasserstoff führt. Auch andere Alkalisalze zeigen diesen positiven Effekt auf das CO-Reforming.

Bei realer Biomasse zeigt sich dieser Einfluss von Alkalisalze nur schwach oder gar nicht, da Biomasse häufig bereits derartige Salze enthält. Abb. 6 zeigt die ermittelten Gaszusammensetzung bei der Reaktion von Holz und Stroh und den verbleibenden Kohlenstoffgehalt im Wasser mit und ohne Kalisalz Zusatz. Die relativ niedrige Reaktionstemperatur von 450°C führt in diesem Fall zu der Bildung von Methan und Wasserstoff. Bei Stroh mit einem hohen natürlichen Salzgehalt lässt sich keine signifikante Erniedrigung des CO-Gehaltes durch Salzzusatz erkennen. Die leichte Abnahme des CO<sub>2</sub>-Gehaltes ergibt sich aus der Bildung von KHCO<sub>3</sub> in der wässrigen Lösung durch den Kaliumcarbonat-Zusatz. Bei Holz, das weniger Salze enthält, zeigt sich eine leicht verbesserte Wasserstoffausbeute bei vermindertem CO-Gehalt durch den Zusatz. Ge-

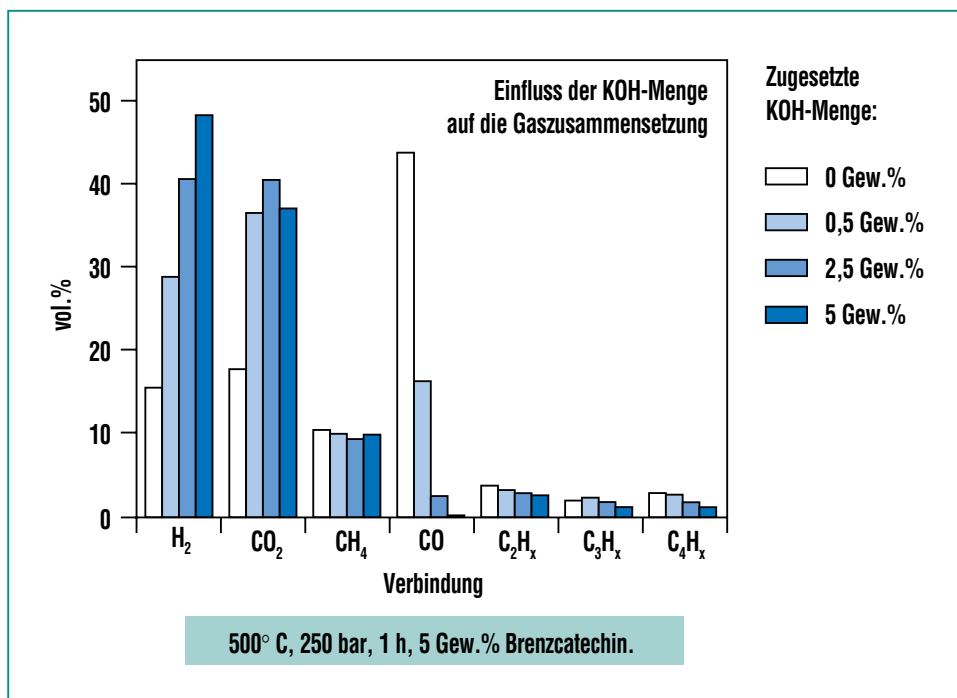


Abb. 5: KOH-Einfluss bei der Reaktion von Brenzcatechin bei 500°C im Schüttelautoklaven.

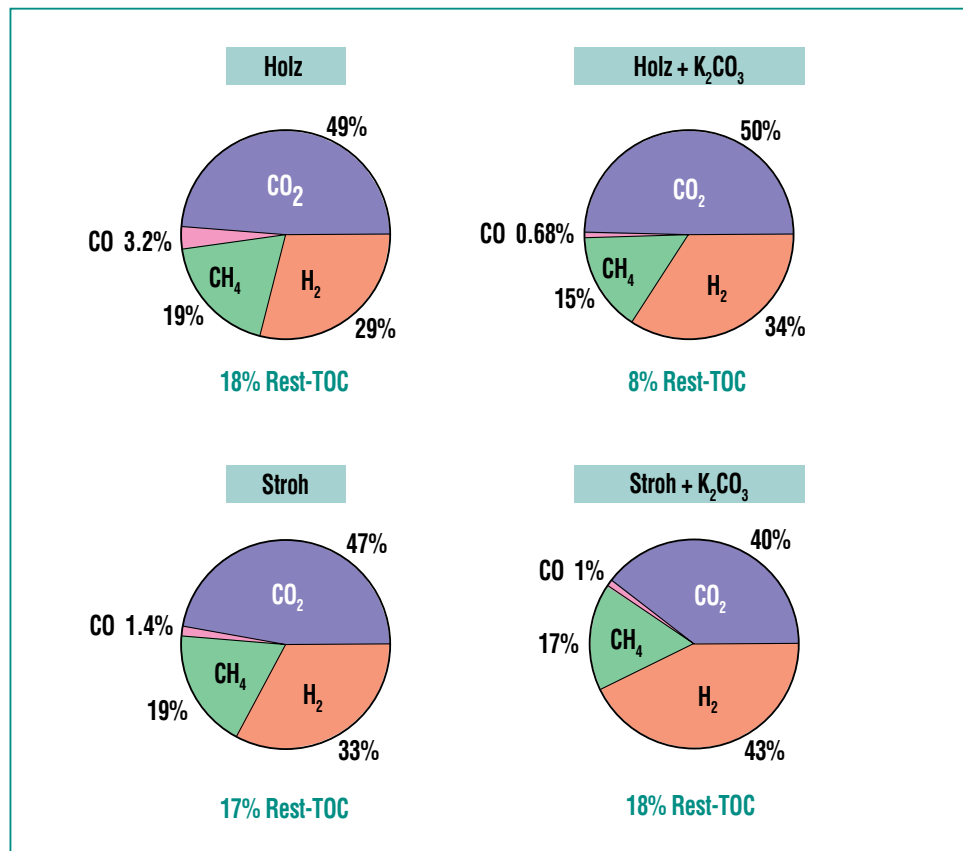
nauere Untersuchungen, wie sich die Zusammensetzung der Biomasse auf die Vergasung auswirkt, sollen im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe in einer neuen Laboranlage in der nächsten Zeit durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit, die Vergasung von Biomasse zu verbessern, ist die Nutzung von Biokoks als Katalysator [9].

Um die technische Machbarkeit eines Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoff zu demonstrieren wird 2001 im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe eine Pilotanlage (VERENA) mit einem Durchsatz von 150 kg/h wässrigem Biomasseabfall in Betrieb gehen.

Unter milderen Bedingungen (300-350°C, bis 180 bar) und gegebenenfalls unter Verwendung von Katalysatoren lässt sich Biomasse in heißem Hochdruckwasser auch verflüssigen um so flüssige Brennstoffe zu gewinnen [10].

### Reaktives Extraktionsmittel

Aufgrund der erhöhten Löslichkeit von organischen Substanzen in überkritischem Wasser lassen sich organische Substanzen aus Böden extrahieren. Diese Art der Bodensanierung ist vor allem dann von Interesse, wenn die Böden aufgrund des hohen Gehaltes an polyzyklischen Aromaten und höheren Paraffinen nicht biologisch gereinigt werden können [11, 12]. Bei der Extraktion kommt es z.T. zu einem erwünschten teilweisem pyrolytischen Abbau der Kohlenwasserstoffe, der die biologische Abbaubarkeit des Extraktes verbessert.



**Abb. 6: Gaszusammensetzung bei der Umsetzung von Holz und Stroh mit und ohne Kaliumcarbonat-Zusatz (450°C, 2 h Reaktionszeit, 10 Gew.% Biomasse, Taumelautoklav).**

Überkritisches Wasser wurde auch zur Extraktion von Kohle eingesetzt, wobei die Kohle z.T. aufgespalten wird. Die verbleibende Kohle hat gute Adsorptionseigenschaften als Aktivkohle und der Extrakt, der sich nach dem Abkühlen leicht abtrennen lässt, kann ebenfalls z.B. als flüssiger Brennstoff verwendet werden [13]. Besonders vorteilhaft bei der Verwendung von nah- oder überkritischem Wasser zur Kohleveredelung ist, dass Heteroatome wie Stickstoff oder Schwefel aus der Kohle „heraushydrolysiert“ werden, wodurch qualitativ hochwertige Kohle entsteht [14].

### Recycling von Kunststoffen

Bei Behandlung von Kunststoffen mit polaren Bindungen z.B. Polyurethan [15], werden die Polymerketten an diesen Bindungen von nah- oder überkritischem Wasser gespalten. Die so gebildeten Monomere lassen sich wieder für neue Reaktionen verwenden. Bei Kunststoffen mit unpolaren Bindungen z.B. Polyethylen [16] erfolgt ein pyrolytischer Abbau unter Bildung verschiedener Spaltprodukte, die aber ebenfalls als chemische Grundstoffe einer Weiterverwendung zugeführt werden können.

### Synthesen mit Wasser als Säure-Base-Katalysator

Wasser besitzt im nahkritischen Bereich sowie unter überkritischen Bedingungen und hohen Drücken eine hohe Dichte sowie ein Ionenprodukt, dass um einige Größenordnungen höher ist als bei Wasser unter Normalbedingungen. Die höhere Konzentration von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und  $\text{OH}^-$ -Ionen bedeutet, dass unter diesen Bedingungen Reak-

tionen, die unter Normalbedingungen den Zusatz von Säuren oder Basen als Katalysator benötigen, auch ohne diese Zusätze mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen. Beispielhaft werden einige Reaktionen die im nah- bzw. überkritischen Bereich ohne Zusätze allein durch die höhere Selbstdissoziation des Wassers ablaufen, vorgestellt.

Solche von Säuren oder Basen katalysierte Reaktionen sind

wichtige Zwischenschritte bei der Herstellung von chemischen Produkten, wie Kunststoffen, Medikamenten etc. Der Zusatz von sauren oder basischen Katalysatoren bedeutet einen erheblichen Mehraufwand bei der Reinigung des Abwassers, der durch die Anwendung eines Verfahrens bei hohen Drücken statt mit Katalysatorzusatz vermieden werden könnte.

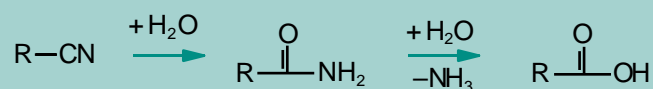
### Hydrolysen

Von besonderem technischen Interesse sind die Hydrolyse von Nitrilen, Estern und Ethern.

R und R' stehen hierbei für verschiedene Alkyl- und Arylreste.

Eine Vielzahl derartiger Hydrolysen sind wichtige Teilschritte bei technischen Verfahren und werden normalerweise unter Zusatz von Säuren durchgeführt. Solche Hydrolysen können nah- oder überkritisch bei höheren Dichten auch ohne Zusatz von Säuren bis zum vollständigem Umsatz durchgeführt werden [17]. Bei einem mengenmäßig bedeutendem Verfahren wie der Hydrolyse von Nitrilen zur Herstellung von Polyamid-Kunststoffen würde das eine erhebliche Einsparung von Säurezusatz bedeuten.

#### Hydrolyse von Nitrilen:



#### Hydrolyse von Estern:



#### Hydrolyse von Ethern:

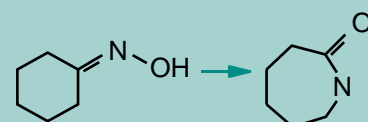


### Umlagerungen

Eine Reihe von Umlagerungen sind sauer katalysiert und wurden in den meisten Fällen erfolgreich in nah-kritischen oder überhitzten Wasser durchgeführt [18]. An dieser Stelle sei stellvertretend die Beckmann-Umlagerung genannt, die im nah- und überkritischen Bereich durchgeführt wurde und

bei den geeignetsten Versuchsbedingungen 100% Selektivität bei quasi vollständigem Umsatz ohne Säurezusatz zeigt [19]. Die Beckmann-Umlagerung ist ein wichtiger Schritt bei der Herstellung von Perlon (Nylon 6), der normalerweise unter Zusatz von Schwefelsäure durchgeführt wird.

#### Beckmann-Umlagerung:

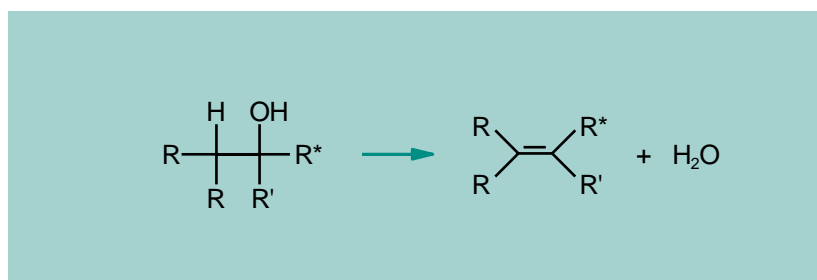




## Eliminierungen

Die meisten Eliminierungsreaktionen, die in nah- und überkritischen Wasser untersucht wurden, sind Wasserabspaltungen aus Alkoholen unter Bildung von Doppelbindungen.

Im Falle der Bildung von tert.-Buten aus tert.-Butanol ist die Reaktion ohne Säurezusatz vollständig und ohne Nebenreaktionen möglich. Bei den anderen untersuchten Wasserabspaltungen aus Ethanol, Glycerin, Zucker und andere Verbindungen mit OH-Gruppen [20, 21] erhöhte der Zusatz von Säuren und sauren Salzen die Ausbeute an dem gewünschten Eliminierungsprodukt



erheblich, da sonst in gewissem Maß Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gespalten werden. Diese Reaktionen wurden untersucht, um Nebenprodukte, die bei Reaktionen in Wasser z.B. bei biochemischen Reaktionen entstehen, nutzbar zu machen. Die Abtrennung eines Alkohols von Wasser

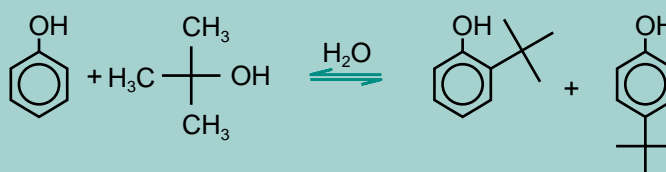
ist sehr kostenaufwendig, wird aber z.B. Ethanol als Produkt einer Vergärung in Ethen umgewandelt, ist es unter Normalbedingungen praktisch in Wasser unlöslich und kann so leicht gewonnen werden.

## Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen

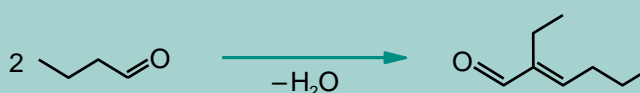
Ein Beispiel für eine normalerweise durch Säure katalysierte C-C-Verknüpfung ist die Friedel-Crafts-Alkylierung. Die Reaktion von Phenol oder p-Kresol mit tert-Butylalkohol oder Isopropanol [22] gelingt auch ohne Säurezusatz mit nur geringer Bildung von Nebenprodukten im nahkritischen Wasser.

Eine ebenfalls technisch wichtige, durch Laugen katalysierte Reaktion zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ist die Aldol-Kondensation. Die Reaktion von n-Butyraldehyd zu 2-Ethyl-2-hexenal gelingt bei 100% Umsatz mit 85% Selektivität im nahkritischen Wasser [23].

### Friedel-Crafts-Alkylierung:



### Aldol-Kondensation:



### Synthesen mit Wasser als Hochtemperatur-Lösungsmittel

Aufgrund des sehr guten Lösevermögens von überkritischem Wasser und nahkritischem Wasserdampf für organische Substanzen kann es sich als Reaktionsmedium unter Bedingungen eignen, bei denen organische Lösungsmittel aufgrund hoher Temperaturen zersetzt werden oder in anderer Weise reagieren.

#### Partielle, Oxidationen

Die partielle Oxidation von Methan zu Methanol wurde sowohl ohne Katalysatorzusatz als auch unter Verwendung von heterogenen Katalysatoren intensiv untersucht. Die Ausbeuten an Methanol waren mit maximal etwa 2% des umgesetzten Methans allerdings unbefriedigend gering [z.B. 24].

#### Hydrierungen

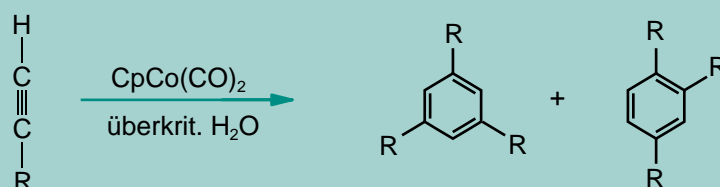
Untersucht wurden beispielsweise die Hydrierung von Alkenen und Alkinen zu Alkanen mit Natriumformiat als Wasserstoffdonor und Palladium [25] als Katalysator und die Reduktion von Nitroaromen zu den entsprechenden Aminoverbindungen mit Zink [26]. Vorteile gegenüber herkömmlichen technischen Verfahren ergeben sich nicht.

### Metallorganische Reaktionen

Reaktionen, bei denen metallorganische Komplexe als Katalysatoren fungieren, haben in der chemischen Industrie aufgrund der hohen Selektivität dieser Reaktion eine steigende Bedeutung. Aber auch Massenprodukte wie Niederdruck-Polyethylen werden mit Hilfe von metallorganischen Katalysatoren hergestellt. Bisher wurden im Forschungszentrum Karlsruhe in überkritischem Wasser die Zyklisierung von Alkinen zu Aromaten [27, 28] und die Hydroformylierung

[27, 29] von Alkenen zu Aldehyden untersucht, wobei verschiedene Kobaltkomplexe als Katalysatoren dienen. Die Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium hat bei diesen Reaktionen den Vorteil, daß sich die Produkte nach der Reaktion leicht durch Temperaturabsenkung abtrennen lassen und keine kostenaufwendigen Trennverfahren z.B. Destillationen notwendig sind, wie bei der Verwendung organischer Lösungsmittel.

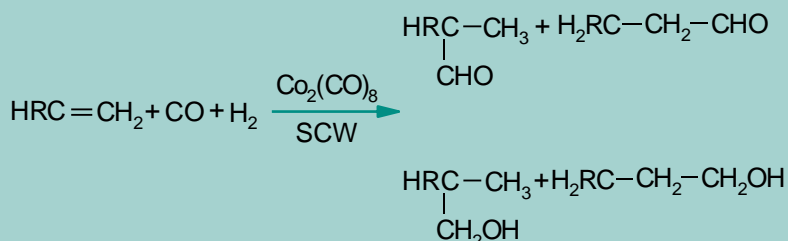
#### Zyklisierung von Alkinen zu Aromaten:



Bei der Hydroformylierung ist Wasser nicht nur Lösungsmittel, sondern auch Reaktand: Diese Reaktion verläuft auch dann erfolgreich, wenn nur Kohlenmonoxid und kein elementarer Was-

serstoff zugesetzt wird, da Kohlenmonoxid mit dem Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid reagiert, und so der nötige Wasserstoff gebildet wird [27, 29].

#### Hydroformylierung von Alkenen zu Aldehyden:

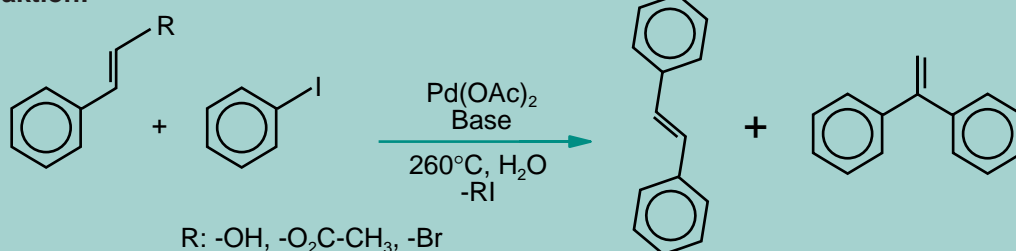


Eine weitere interessante Reaktion, die normalerweise in organischen Lösungsmitteln abläuft, aber auch in nah- und überkritischen Wasser ist die sogenann-

te Heck-Reaktion [30, 31]. Hierbei wird mit Hilfe eines Palladium-Katalysators und unter Zusatz einer Base eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung geknüpft. Alke-

ne, die als Ausgangsverbindungen für die Heck-Reaktion dienen, können in nah- und überkritischen Wasser auch in situ aus Halogenverbindungen gebildet werden

#### Heck-Reaktion:



#### Zusammenfassung

Nah- und überkritisches Wasser hat besondere Eigenschaften, die es zu einem attraktiven Reaktionsmedium für die Entwicklung neuer umweltfreundlicher Verfahren macht. Besonders hervorzuheben sind die erhöhte Löslichkeit von organischen Substanzen und Gasen, sowie die Fähigkeit, aufgrund der erhöhten Selbstdissoziation bei hoher Dichte als Säure-Base-Katalysator zu dienen und bei einigen Reaktionen als Reaktand an der Reaktion teilzunehmen. Eine dieser Anwendungen ist die Totaloxidation von Schadstoffen mit Luft in überkritischem Wasser (SCWO), deren technische Machbarkeit bei hervorragenden Umsätzen für eine Vielzahl von industriellen Abwässern im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe demonstriert wurde. Ein weiteres Verfahren, bei dem die Eigenschaften von überkritischem Wasser besondere Vorteile bieten, ist die Vergasung von nasser Biomasse, d.h.

Abfällen z.B. aus der Lebensmittelindustrie und Landwirtschaft, aber auch von Klärschlamm und Kohle. Hier liegen die Vorteile im Vergleich zu klassischen Vergasungsverfahren bei der niedrigeren Reaktionstemperatur, der Bildung von Wasserstoff und Kohlendioxid statt Synthesegas, dem geringen Aufwand bei der Abgasreinigung und der Vermeidung der kostenintensiven Trocknung. Nach erfolgversprechenden Laboruntersuchungen soll nun im Forschungszentrum Karlsruhe die technische Machbarkeit mit Hilfe einer Pilotanlage unter Beweis gestellt werden. Aufgrund seines guten Lösungsvermögens kann nah- und überkritisches Wasser auch als Extraktionsmittel für Kohle und kontaminierte Böden dienen. Das relativ hohe Ionenprodukt bei höheren Dichten macht bei technisch wichtigen Reaktionen wie Hydrolysen, Umlagerungen, dem Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen und Kondensationen den Zusatz von Säuren und Basen als Katalysator in vielen Fällen

unnötig und kann so zu einer Einsparung von derartiger Zusätze und den damit verbundenen Entsorgungsschwierigkeiten beitragen. Aufgrund der hohen Löslichkeit von organischen Substanzen und der großen thermischen Stabilität von Wasser kann es als Ersatz für organische Lösungsmittel bei hohen Temperaturen dienen. Neben partiellen Oxidationen und Hydrierungen wurden sogar Reaktionen wie Zyklisierungen, Hydroformylierungen, und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen, für die metallorganischen Komplexe als Katalysatoren notwendig sind, durchgeführt.

#### Danksagung

Ich danke allen Kollegen und Kolleginnen im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums, die mit Ihrer Arbeit zu den hier vorgestellten Ergebnissen beigetragen haben.

## Literatur

- [1] E.U. Franck, H. Weingärtner, in: *IUPAC- Chemical Thermodynamics*; T.M.Letcher (Hrsg.), Blackwell Science Ltd., Oxford (1999) 105
- [2] H. Schmieder, J. Abeln, *Chem. Eng. Technol.* 11 (1999) 903
- [3] J. Abeln, M. Kluth, G. Petrich, H. Schmieder, *Proceedings of the ICSTR-3, Bordeaux, France, July 19-23 (1999)*
- [4] J. Yu, P.E. Savage, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3191
- [5] H. Schmieder, E. Henrich, E. Dinjus, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6556*
- [6] L.J. Sealock jr., D.C. Elliott, E.G. Baker, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 558
- [7] T. Minowa, T. Ogi, S.-Y. Yokoyama, *Chemistry Letters (1995)* 285
- [8] H. Schmieder, J. Abeln, N. Boukis, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri, M. Schacht *J. Supercrit. Fluids* 17 (2000) 145
- [9] X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg, M.J. Antal jr., *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2522
- [10] F. Goudriaan, D.G.R. Peferoen, *Chem. Eng. Science* 45 (1990) 2729
- [11] K. Nowak, G. Brunner, *Chem.-Ing.-Tech.* 64 (1992) 188
- [12] B.S. Kocher, F.O. Azzam, T.J. Cutright, S. Lee; *Energy Sources* 17 (1995) 213
- [13] J.R. Kershaw, *J. Supercrit. Fluids* 2 (1989) 35
- [14] T.J. Houser, Y. Zhou, C.-C. Tsao, X. Liu, in: *Supercritical Fluid Engineering Science, ACS Symp. Ser. 514 (1993)* 327
- [15] K. Kodama, K. Murayama, T. Kumaki, F. Kasuya, Y. Nagase, M. Nakata, S. Nishida, *Patent EP 1006143 (1999)*
- [16] M. Watanabe, H. Hirakoso, S. Sawamoto, T. Adschiri, K. Arai; *J. Supercrit. Fluids* 13 (2000) 247
- [17] P. E. Savage, *Chem. Rev.* 99 (1999) 603
- [18] J. An, I. Bagnell, T. Cablewski, C. R. Strauss, R. W. Trainor, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 2505
- [19] Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 2910
- [20] S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M.J. Antal jr., *Fuel* 66 (1987) 1364
- [21] B.M. Kabyemela, T. Adschiri, R.M. Malluan, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2888
- [22] K. Chandler, F. Deng, A.K. Dillow, C.L. Liotta, C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5175
- [23] R. Gläser, J. S. Brown, S. A. Nolen, C. L. Liotta, C. A. Eckert. *Proc. 6th Meeting "Supercritical Fluids, Chemistry and Materials", 10-13 April 1999, Nottingham UK*
- [24] S.N.V.K. Aki, M.A. Abraham, *J. Supercrit. Fluids* 7 (1994) 259
- [25] J.M. Jennings, T.A. Bryson, J.M. Gibson, *Green Chemistry* 2 (2000) 87
- [26] C. Boix, J. Martínez de la Fuente, M. Poliakoff, *New J. Chem.* 23 (1999) 641
- [27] H. Borwieck, *Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6302 (1999), Doktorarbeit Universität Heidelberg 1999*
- [28] H. Borwieck, O. Walter, E. Dinjus, J. Ribizant, *J. Organometallic Chem.* 570 (1998) 121
- [29] E. Dinjus, W. Riffel, H. Borwieck, *Patent DE-PS 19853371 (24.7.2000)*
- [30] P. Readon, S. Metts, C. Crittendon, P. Daugherty, E.J. Parsons, *Organometallics* 14 (1995) 3810
- [31] J. Diminnie, S. Metts, E.J. Parsons, *Organometallics* 14 (1995) 4023